

(11)特許出願公開番号

特開平6-135768

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数21(全 13 頁)

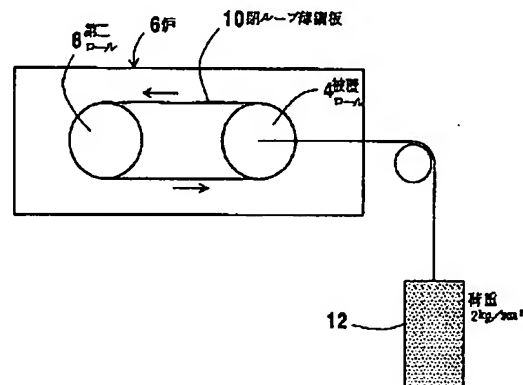
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火性酸化物被覆形成用粉末供給組成物、使用方法及び製品

(57) 【要約】

【目的】 熱スプレー粉末供給被覆組成物を提供する。

【構成】 鋼アニール用炉床に適した耐火性酸化物被覆を形成すべく、安定化ジルコニアをジルコン及びイットリアの如き選ばれた酸化物と混合してなる組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコン粒子と、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種とを含み、しかもカルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる安定化用酸化物少なくとも1種で少なくとも部分安定化されたジルコニア粒子と混合してなる熱スプレー粉末供給組成物。

【請求項2】 選ばれた酸化物少なくとも1種がイットリアであり、また安定化用酸化物少なくとも1種がイットリアである、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項3】 選ばれた酸化物少なくとも1種がイットリアであり、また安定化用酸化物少なくとも1種がカルシアである、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項4】 安定化されたジルコニアが粉末供給組成物の重量に対し30～90重量%を占める請求項1の粉末供給組成物。

【請求項5】 安定化用酸化物が安定化されたジルコニアの重量に対し2～20重量%を占める、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項6】 選ばれた酸化物が、ジルコンと選ばれた酸化物の重量に対し1～20重量%を占める、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項7】 安定化されたジルコニアが粉末供給成分に対し50～70重量%を占める、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項8】 支持体上に、ピックアップ、摩耗ないし熱衝撃抵抗、耐火性被覆を形成する方法にして、下記工程：

(a) ジルコンと、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群からの選ばれた酸化物少なくとも1種との組合せ物に、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる安定化用酸化物少なくとも1種で少なくとも部分安定化されたジルコニア粒子を混合して実質上均質混合物とすることにより粉末供給物を形成し、そして

(b) 該粉末供給物を支持体に熱で付着させて、実質上立方ないし正方晶系の ZrO_2 、更にその安定化用酸化物、ジルコン及び、ジルコンと選ばれた酸化物との組合せ物により構成される被覆を形成する諸工程を含む方法。

【請求項9】 工程(a)の前に、下記工程：

(a') ジルコンもしくは選ばれた酸化物の粒子に接着剤を被覆し、次いで選ばれた酸化物が他のジルコン粒子表面に付着するように混合する工程が加えられる、請求項8の方法。

【請求項10】 選ばれた酸化物の粒子は、該酸化物粒子の大部分がジルコン粒子の外面に付着するようにジル

コン粒子より小さい、請求項9の方法。

【請求項11】 工程(a)の前に、下記工程：

(a') ジルコン粒子と選ばれた酸化物粒子とを熔融混合し、熔融物を注型し、次いで注型物を粉末に圧潰してジルコンと選ばれた酸化物との組合せ物を形成する工程が加えられる、請求項8の方法。

【請求項12】 工程(a)の前に、下記工程：

(a') ジルコン粒子と選ばれた酸化物粒子とを混合してブレンドを形成し、該ブレンドを焼結し、次いで焼結物を圧潰してジルコンと選ばれた酸化物との組合せ粉末を形成する工程が加えられる、請求項8の方法。

【請求項13】 選ばれた酸化物がイットリアであり、また安定化用酸化物がイットリアである、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項14】 粉末供給粒子組成物が30～90重量%の安定化ジルコニアを含み、残りが本質上ジルコンと選ばれた酸化物よりなる、請求項8の方法。

【請求項15】 支持体が金属であり、而して工程(b)の前に、下記工程：

(b') 該金属支持体上に金属またはサーメットのアンダーコートが付着させる工程が加えられる、請求項8の方法。

【請求項16】 アンダーコートが、 $Co-Cr-Al-Ta-Y$ 及び Al_2O_3 を含むコバルト基金属マトリックスである、請求項8の方法。

【請求項17】 工程(b)において、粉末供給組成物が、プラズマトーチを用いて支持体上に付着される請求項8の方法。

【請求項18】 工程(b)において、粉末供給組成物が、デトネーションガンを用いて支持体上に付着される、請求項8の方法。

【請求項19】 金属支持体と、耐火性酸化物層を有する熱スプレーされた被覆を含む製品にして、前記被覆が、X-線相分析で、実質上立方ないし正方晶系相の ZrO_2 と、 CaO 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CeO_2 、 HfO_2 及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種並びに SiO_2 及び $ZrSiO_4$ よりなる群から選ばれる化合物少なくとも1種とを含む、製品。

【請求項20】 金属支持体が鋼の連続アニール用炉床ロールであり、また酸化物少なくとも1種が、イットリア及びカルシアよりなる群から選ばれる、請求項19の製品。

【請求項21】 ZrO_2 が立方ないし正方晶系相において少なくとも60%である、請求項20の製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ジルコン及び酸化物の粒子と混合した安定化ジルコニアよりなる耐火性酸化物被覆形成用熱スプレー粉末供給組成物に関する。本発明

はまた、被覆を生成する方法及びそのように生成された被覆製品に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明は、連続式アニール炉で鋼、ステンレス鋼及び珪素鋼薄板をアニールするための炉床ロール用に、摩耗、ピックアップないし熱衝撃に高い耐性を示す被覆を供するという課題に関する。炉床ロールは薄鋼板を炉に搬送する。炉の温度は、鋼の種類、炉を通るときの薄鋼板の走行速度及び炉内滞留時間に依り約1500°F~2000°F以上で変動しうる。アニール操作で遭遇する主な問題は、薄鋼板から炉床への移行またはピックアップである。もしかかピックアップが生じるなら、それは炉床ロール上に蓄積し而して加工中の薄鋼板を損傷する。この問題を排除するには、取替えコストと無駄な製造を伴う、ロールの頻繁な取替えが要求される。この問題は近年、生産性を高めるために高速高温が用いられる故に一層深刻化している。

【0003】炉床への材料の移行を抑制し且つ耐摩耗性を高めるために、高温で実質上化学的に不活性である被覆組成物を炉床ロールに被覆することは望ましい。被覆と支持体との間に熱膨張における過度の不釣り合いがあるとき、金属もしくはセラミック-金属アロイのアンダーコートを用いて破砕を防止する。破砕はまた、アンダーコートの組成が100%Aロイから100%セラミックに漸次変動する、グレード化された或は多層のアンダーコートを用いて防止することもできる。日本特許563-26183は、イットリアによる部分安定化ジルコニアを被覆した炉床ロールを開示している。この被覆は良好なピックアップないし熱衝撃抵抗を有するが、しかし高い密度及び良好な摩耗抵抗を以て製造することは困難である。日本特許563-50428は、炉床ロール用被覆としてシリカ含有ジルコニアを開示している。しかしながら、この被覆は過度のピックアップ及び超微破砕を示す。1990年10月11日付け米国特許出願596,896は、珪酸ジルコニウム(ジルコン)粒子と安定化ないし部分安定化ジルコニア粒子を含む炉床ロール用被覆として用いられる供給粉末組成物を開示している。供給粉末の熱付着の間、ジルコンは、ジルコン及び(または)その分解物SiO₂及びZrO₂として付着される。

【0004】本発明の一つの目的は、高い熱衝撃抵抗、優れた摩耗抵抗及び優れたピックアップ抵抗を有する、炉床ロール上に用いられる耐火性酸化物被覆を供することである。本発明の別の目的は、熱循環環境への暴露時良好な結晶特性を示す、炉床ロール上に用いられる耐火性酸化物被覆を供することである。本発明の他の目的は、鋼アニール用炉床ロールでの使用に申し分なく適した耐火性酸化物被覆の製造方法を供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジルコン(Z

rSiO₄)の粒子と、カルシア(CaO)、イットリア(Y₂O₃)、マグネシア(MgO)、セリア(CeO₂)、ハフニア(HfO₂)及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる安定化用酸化物少なくとも1種並びに、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種で少なくとも部分安定化されたジルコニアの粒子とを含む熱スプレー粉末組成物に関する。好ましくは、ジルコンと組合せられる酸化物はイットリアであり、またジルコニア中の安定化用酸化物はイットリアもしくはカルシアである。用語稀土類酸化物は、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、タリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)及びルテチウム(Lu)よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種を意味する。

【0006】本発明はまた、支持体に、ピックアップ、摩耗ないし熱衝撃抵抗、耐火性被覆を形成する方法にして、下記工程：

(a)ジルコン粒子と、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種との組合せ物に、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる安定化用酸化物少なくとも1種で少なくとも部分安定化されたジルコニア粒子と混合して実質上均質混合物にすることにより粉末供給物を形成し、そして

(b)工程(a)の粉末供給物を支持体に熱で付着させて、実質上立方ないし正方晶系のZrO₂、更にその安定化用酸化物、ジルコン及び、ジルコンと選ばれた酸化物との組合せ物により構成される被覆を形成する諸工程を含む方法に関する。「ジルコン」は、本明細書で用いるとき、ZrSiO₄及び(または)その分解生成物SiO₂及びZrO₂を意味する。「実質上立方ないし正方晶系」は、かかる相がZrO₂中50%より多く存在することを意味する。

【0007】ジルコンを熱スプレーするとき、一部分は溶融状態になる。分解の間生じる迅速冷却時、ZrSiO₄が形成しうる前にZrO₂及びSiO₂が沈殿しうる。かくして、ZrSiO₄粉末から誘導される被覆構造中のスプラットは、ZrSiO₄並びにZrO₂及びSiO₂の顆粒から構成されうる。被覆のジルコニア成分は、実質的量の安定化された立方及び(または)正方晶系相を含有する。安定化された立方及び(または)正方晶系相は、500℃に加熱後も立方及び(または)正方晶系相のままである相を意味する。単斜晶系に転移しうる安定化されていない相の存在は被覆の安定性に有害で

ある。それ故、ジルコニア成分は適量のイットリア、カルシアまたは他の安定化用酸化物よりなるものでなければならない。

【0008】粉末供給のジルコニア成分を安定化するのにカルシアを用い、また被覆が鉄、もしくは鉄酸化物を含有する環境にさらされると、カルシアは長期にわたって鉄及び（または）鉄酸化物と反応すると信じられる。これはジルコニアを不安定にし、ジルコニアの立方ないし正方晶系相から単斜晶系への転移を促進する。かくして、高温での長期暴露後、例えば950℃で500時間後、本発明の被覆は典型的には、ジルコニア成分の安定化にカルシアを用いた場合立方+正方晶系ジルコニアを50%以上含有し、イットリア使用の場合60%以上含有する。しかしながら、カルシアで安定化されたジルコニアを含有する被覆は、イットリアで安定化されたジルコニアを含有するものよりピックアップ抵抗が高い傾向がある。

【0009】本発明の粉末供給組成物は、ジルコニアと、選ばれた酸化物にY、O₂、CaO、MgO、CeO₂及びHfO₂よりなる群から選ばれる酸化物で安定化または部分安定化されたジルコニア粒子を混合してなるものとの組合せ物を含む。粉末供給組成物は30~80重量%好ましくは50~70重量%の安定化ジルコニアを含み、残りが実質上ジルコン及び選ばれた酸化物で占められるべきである。「安定化（された）ジルコニア」は、本明細書で用いるとき、完全に或は部分的に安定化されたジルコニアを意味するが、好ましくは部分的に安定化されたジルコニアである。ジルコニア成分の安定化にイットリアを用いるとき、それはジルコニア成分の1~20重量%好ましくは5~15重量%範囲で存在すべきである。ジルコニアの安定化にカルシアを用いるとき、それはジルコニア成分の2~10重量%好ましくは3~7重量%範囲で存在すべきである。選ばれた酸化物はジルコン-酸化物複合物の1~20重量%量で存在すべきであり、好ましくは5~15重量%、最も好ましくは約10重量%量である。

【0010】

【好ましい具体例の説明】本発明は、ジルコンと選ばれた酸化物との混合物からなる粉末供給出発組成物を更に、イットリア、セリア、ハフニア、カルシア、又はマグネシアの如き安定化用酸化物で安定化されたジルコニアと混合し、熱スプレーしたとき、熱衝撃、摩耗及び、連続アニールラインにおける薄鋼板からの鉄又は鉄酸化物のピックアップに対する耐性を有することを特徴とする被覆を形成するという発見に基づく。デトネーションガン付着手段、高速酸素-燃料(oxy-fuel)手段、及びプラズマスプレー付着手段を含む任意の慣用熱スプレー技術を被覆形成に用いることができる。熱スプレー被覆の化学組成は、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア及びハフニアよりなる群から選ばれる酸化物で安定

化された約30から90重量%のジルコニアと残り%がジルコン並びに（又は）その分解生成物であるシリカ及びジルコニア並びに選ばれた酸化物とからなるべきである。被覆の好ましい成分割合は、50~70重量%の安定化又は部分安定化されたジルコニアと残りはジルコン並びに（または）その分解生成物シリカ及びジルコニア並びにイットリアの如き選ばれた酸化物である。ジルコニア用安定剤はジルコニア成分の2~20重量%範囲で、ジルコン用の選ばれた酸化物はジルコン成分の約1~20重量%範囲であるべきである。ジルコンを、幾つかの方法により、ジルコニア成分との混合前選ばれた酸化物と結合することができる。好ましくは、イットリアの如き選ばれた酸化物粒子をジルコン粒子との混合時それらがジルコンの外面に接着するようにジルコン粒子または選ばれた酸化物を処理してそれら表面に粘着被覆をもたらす。最も好ましくは、ジルコン粒子を粘着層と共に処理する。イットリアの如き酸化物粒子はジルコン粒子よりも小さいので、それらはジルコンの表面周囲に接着されてジルコン粒子上に被覆様酸化物層を形成する。選ばれた酸化物をジルコンと結合させる他の方法には、

(a) 選ばれた酸化物とジルコンと一緒に溶解し、溶解物を注型し、注型物を圧潰し粉末にすること、及び
(b) 選ばれた酸化物とジルコンの極微細粉末と一緒にブレンドし、ブレンドを焼結し、焼結物を圧潰し粉末にすることが含まれる。これらの方法はどちらも選ばれた酸化物がジルコン粉末粒子中に実質上均質分布する粉末を生成する。次いで、安定化されたジルコニアを酸化物被膜されたジルコン粒子と混合し、金属支持体の如き支持体表面上に熱スプレーしうる。上述したように、供給粉末の付着の間、ジルコニア及びシリカは、ジルコンが有意な程度まで形成する前に沈殿することがある。それ故被覆は安定化されたジルコニアのスプラット並びにジルコニア及びシリカ及び（または）ジルコンを含有するジルコンより誘導されたスプラットを含有する。ジルコン粒子に付着する選ばれた酸化物はジルコンスプラット中に存在し、それらはスプラット中に存在するジルコニアの安定剤として作用すると信じられる。このようにして生成した被覆は良好な熱衝撃抵抗、優秀な摩耗抵抗、及び高められたピックアップ抵抗を有する。

【0011】本発明の被覆は、デトネーションガン付着またはプラズマスプレー付着により付着されることが好ましい。典型的デトネーションガンは、本質的に、内径が約1インチ(25mm)である数フィート(1m)の長さの水冷バレルからなる。操作時には、特定の比率(通常約1:1)を有する酸素とアセチレンの如き燃料ガスとの混合物が粉末形状の被覆材料の装填と共にバレル内に供給される。次にガスは点火され、粉末がその融点近くまたはそれ以上に加熱される間、デトネーション波が粉末を約2400ft./sec.(730m/sec.)まで加速する。粉末がバレルから出た後、窒素のパルスがバレル

ルをパージし、システムを次のデトネーションに備えさせる。このサイクルが1秒間に何度も繰り返される。

【0012】デトネーションガンは各デトネーションにより支持体上に被覆の円を付着する。被覆の円は直径約1インチ(25mm)で厚さは数万分の1インチ(数ミクロン)である。各被覆の円は個々の粉末粒子に対応する多くの重複した極微厚レンズ状粒子またはスプラットからなる。重複したスプラットは重なり合い、その界面で自動的に合金になることなく、互いに、また支持体と結合する。被覆付着に於ける円の配置は、被覆が均一厚さで滑らかになるよう且つ支持体の加熱を最小限にするよう綿密に制御される。プラズマアークスプレー工程に於て、電気アークが非消費性電極及びそれから離れた第二非消費性電極の間に確立される。ガスが非消費性電極と接触して送られそれがアークを含有する。アーク含有ガスはノズルにより圧縮され高熱含有流出ガスとなる。被覆を生成するのに用いられる粉末は流出ノズルに注入され、被覆面に付着される。米国特許2,858,411に記載されたこの工程は、濃密で支持体に粘着する付着被覆をもたらす。塗布された被覆はまた、重なり合い、互いに且つ支持体と結合する不規則形状の極微スプラットまたはリープを含有する。

【0013】プラズマアークスプレー用の被覆組成は、一般に、その対応する出発材料組成と実質上同じである。デトネーションガンを被覆塗布に用いる場合、粉末供給の幾つかの成分の蒸発が付着被覆中の成分比の有意な差になることがある。それ故、如何様な熱スプレー工程を用いても、付着の間化学的变化が起こることがある。該変化を粉末組成または付着パラメーターを調整することにより補うことができる。 $Zr-Si-O$ の錯体状態図の故に、凝固するジルコン粉末粒子が結晶相の $ZrSiO_4$ 、及び(または) $ZrO_2 + SiO_2$ を分離結晶相の溶融 $ZrSiO_4$ の分離生成物として個々のスプラットに含有することがある。つまりその前は粉末形状の $ZrSiO_4$ であった ZrO_2 と SiO_2 は、各スプラット内で密接に会合している。「会合した」は、スプラット内の非常に細かく、混合された SiO_2 、 ZrO_2 、及び(または) $ZrSiO_4$ 微結晶の結晶構造を意味する。ジルコンスプラット内に堆積するものにはまた、 Y_2O_3 の如き選ばれた酸化物の分散粒子があるが、幾つかまたは殆どの選ばれた酸化物はジルコンス

プラット内のジルコニア成分に溶解しうる。

【0014】本発明の被覆はデトネーションまたはプラズマスプレー付着で塗布されることが好ましいが、例えば、(高速酸素-燃料または極超音速ジェットスプレーを含む)高速燃焼スプレー、溶射及び(低圧または真空スプレー法を含む)所謂高速プラズマスプレー法の如き他の熱技術を用いることもできる。当業者により容易に用いられる他の技術も本発明の被覆付着用に使用することができる。熱スプレー被覆を直接金属表面に用いることができる。しかしながら、好ましくは、支持体と相容し得且つ耐酸化性のアンダーコートが用いられる。アルミナを含有するコバルト基剤金属マトリックスを有するセラミック-金属合金混合物の如き金属またはセラミック合金のアンダーコートが好ましい。例えば、 $Co-Cr-Al-Ta-Y$ 及び Al_2O_3 からなるコバルト基剤金属マトリックスのセラミック合金を用いることができる。最適のアンダーコートは米国特許4,124,737に記載された分散アルミナを有するコバルト基剤合金である。本発明の使用に適した支持体としては、特殊鋼を有する鉄、ニッケルないしコバルトを基剤とする合金が好まれる。

【0015】

【実施例】

例 1

薄鋼板からの鉄または酸化鉄ピックアップのシミュレーション条件に、図に示した被覆サンプルロール4を炉6内の第二ロール8より離隔して設置した。次に Fe_2O_3 または Fe 粉末を含有する閉ループ薄鋼板10を、 Fe_2O_3 または Fe 粉末が被覆サンプルロール4の表面に接触するよう、連続操作でロール4-8に供給した。炉床ロール及び薄鋼板10の間に良好な接触が維持されるよう、力または張力 2kg/mm^2 の荷重12を被覆ロール4に接続しロールに圧力をかけた。炉床ロール4を98%窒素及び2%水素の雰囲気中で毎分回転数40で回転させた。炉を950℃になるまで毎分10℃の割合で加熱し、その後950℃を30分間保った。その後、炉を毎分10℃の割合で冷却した。様々な被覆サンプルロールを試験に用いた。ピックアップデータを表1に示す。

【0016】

【表1】

表 1

サンプル	ロールの被覆	Fe ピックアップ	Fe ₃ O ₄ ピックアップ
1	50 (ZrSiO ₄ + 10% Y ₂ O ₃) + 50 (ZrO ₂ ・14% Y ₂ O ₃)	0%	0%
2**	50 (ZrSiO ₄ + 10% Y ₂ O ₃) + 50 (ZrO ₂ ・14% Y ₂ O ₃)	0%	0%
3**	ZrSiO ₄ (比較例)	0%	0.07%
4**	Al ₂ O ₃ + CoAl (比較例)	0%	0.13%
5**	50 (ZrSiO ₄ + 10% Y ₂ O ₃) + 50 (ZrO ₂ ・5% CaO)	0%	0%

【0017】・全てのサンプル支持体はオーステナイトステンレス鋼であった。サンプル1及び2には、約50容量%のアルミナを有する約0.1mmの厚さのコバルトを基とする合金からなるアンダーコートを用いた。外被覆は約0.06mmの厚さであった。

・試験は被覆ロールが、Fe₃O₄に接触している間、98%N₂-2%H₂中に950℃で30分間暴露後に実施した。本発明のサンプル1及び2は、2ロールシミュレーター試験の後、鉄または鉄酸化物のピックアップを示さなかった。

【0018】例 2

表2に示す被覆組成を有する被覆サンプルを6Kgの力を用いてFe₃O₄に接触させた。被覆サンプルをFe₃O₄に接触させている間、98%N₂-2%H₂中で600℃に加熱し、次に常温にまで冷却した。この熱サイクル試験を20回繰り返して行い、各サイクル後に被

覆ロールの表面を調べた。サンプルの幾つかを、Fe₃O₄に接触させている間、98%N₂-2%H₂中で950℃にまで加熱し、熱サイクル試験を行う前一定時間(表2参照)この温度に保った。これらの試験結果を表2に示す。観察されたデータは、本発明の被覆サンプル(サンプル4及び5)が、サンプル5のロールを950℃で240時間加熱した後でさえ何ら破砕していないことを明らかに示している。本発明の被覆サンプル5は、エックス線分析により、950℃で240時間暴露した30後でさえZrO₂が実質上正方ないし立方晶系相で存在することが見いだされた。これとは反対に、先行技術であるサンプル3被覆は950℃に加熱後僅か7%のZrO₂のみが正方ないし立方晶系相で存在するに過ぎず、このことは被覆が不安定であることを示している。

【0019】

【表2】

表 2

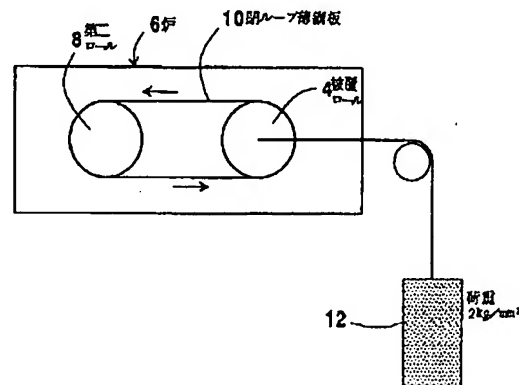
サンプル	ロールの被覆	熱サイクル後の被覆状態	正方ないし立方晶系相の ZrO_2
1 被覆のみ	50 ($ZrSiO_4$) + 50 ($ZrO_2 \cdot 5\% CaO$)	20サイクルの後 破碎なし	92%
2 950℃で 50時間熱処理	50 ($ZrSiO_4$) + 50 ($ZrO_2 \cdot 5\% CaO$)	20サイクルの後 破碎なし	54%
3 950℃で 240時間熱処理	50 ($ZrSiO_4$) + 50 ($ZrO_2 \cdot 5\% CaO$)	1サイクルの後 チャタリング	7%
4 被覆のみ	50 ($ZrSiO_4 + 10\% Y_2O_3$) + 50 ($ZrO_2 \cdot 14\% Y_2O_3$)	20サイクルの後 破碎なし	90%
5 950℃で 240時間熱処理	50 ($ZrSiO_4 + 10\% Y_2O_3$) + 50 ($ZrO_2 \cdot 14\% Y_2O_3$)	20サイクルの後 破碎なし	88%

【0020】・ 全てのサンプル支持体はオーステナイトステンレス鋼であった。全てのサンプルには、約50容量%のアルミナを有する約0.1mmの厚さのコバルト基剤合金からなるアンダーコートを用いた。外被覆は約0.06mmの厚さであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 動的条件下で鉄または鉄酸化物のピックアップに対する炉床上の付着被覆の性質を試験するのに使用される装置の略図である。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成5年10月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】耐火性酸化物被覆形成用粉末供給組成物、使用方法及び製品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコン粒子と、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種とを含み、しかもカルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる安定化用酸化物少なくとも1種で少なくとも部分安定化されたジルコニア粒子と混合してなる熟スプレー粉末供給組成物。

【請求項2】 選ばれた酸化物少なくとも1種がイットリアであり、また安定化用酸化物少なくとも1種がイットリアである、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項3】 選ばれた酸化物少なくとも1種がイットリアであり、また安定化用酸化物少なくとも1種がカルシアである、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項4】 安定化されたジルコニアが粉末供給組成物の重量に対し30～90重量%を占める請求項1の粉末供給組成物。

【請求項5】 安定化用酸化物が安定化されたジルコニアの重量に対し2～20重量%を占める、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項6】 選ばれた酸化物が、ジルコンと選ばれた酸化物の重量に対し1～20重量%を占める、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項7】 安定化されたジルコニアが粉末供給成分に対し50～70重量%を占める、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項8】 支持体上に、ピックアップ、摩耗ないし熱衝撃抵抗、耐火性被覆を形成する方法にして、下記工程：

(a) ジルコンと、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群からの選ばれた酸化物少なくとも1種との組合せ物に、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる安定化用酸化物少なくとも1種で少なくとも部分安定化されたジルコニア粒子を混合して実質上均質混合物とすることにより粉末供給物を形成し、そして

(b) 該粉末供給物を支持体に熱で付着させて、実質上立方ないし正方晶系の ZrO_2 、更にその安定化用酸化物、ジルコン及び、ジルコンと選ばれた酸化物との組合せ物により構成される被覆を形成する諸工程を含む方法。

【請求項9】 工程(a)の前に、下記工程：

(a') ジルコンもしくは選ばれた酸化物の粒子に接着剤を被覆し、次いで選ばれた酸化物が他のジルコン粒子表面に付着するように混合する工程が加えられる、請求項8の方法。

【請求項10】 選ばれた酸化物の粒子は、該酸化物粒子の大部分がジルコン粒子の外面に付着するようにジルコン粒子より小さい、請求項9の方法。

【請求項11】 工程(a)の前に、下記工程：

(a') ジルコン粒子と選ばれた酸化物粒子とを溶融混合し、溶融物を注型し、次いで注型物を粉末に圧潰してジルコンと選ばれた酸化物との組合せ物を形成する工程が加えられる、請求項8の方法。

【請求項12】 工程(a)の前に、下記工程：

(a') ジルコン粒子と選ばれた酸化物粒子とを混合してブレンドを形成し、該ブレンドを焼結し、次いで焼結物を圧潰してジルコンと選ばれた酸化物との組合せ粉末を形成する工程が加えられる、請求項8の方法。

【請求項13】 選ばれた酸化物がイットリアであり、また安定化用酸化物がイットリアである、請求項1の粉末供給組成物。

【請求項14】 粉末供給粒子組成物が30～90重量%の安定化ジルコニアを含み、残りが本質上ジルコンと選ばれた酸化物よりなる、請求項8の方法。

【請求項15】 支持体が金属であり、而して工程(b)の前に、下記工程

(b') 該金属支持体上に金属またはサーメットのアンダーコートが付着させる工程が加えられる、請求項8の方法。

【請求項16】 アンダーコートが、 $Co-Cr-Al-Ta-Y$ 及び Al_2O_3 を含むコバルト基金属マトリックスである、請求項8の方法。

【請求項17】 工程(b)において、粉末供給組成物が、プラズマトーチを用いて支持体上に付着される請求項8の方法。

【請求項18】 工程(b)において、粉末供給組成物が、デトネーションガンを用いて支持体上に付着される、請求項8の方法。

【請求項19】 金属支持体と、耐火性酸化物層を有する熟スプレーされた被覆を含む製品にして、前記被覆が、X-線相分析で、実質上立方ないし正方晶系の ZrO_2 と、 CaO 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CeO_2 、 HfO_2 及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種並びに SiO_2 及び $ZrSiO_4$ よりなる群から選ばれる化合物少なくとも1種とを含む、製品。

【請求項20】 金属支持体が鋼の連続アニール用炉内ロールであり、また酸化物少なくとも1種が、イットリア及びカルシアよりなる群から選ばれる、請求項19の製品。

【請求項21】 ZrO_2 が立方ないし正方晶系相において少なくとも60%である、請求項20の製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ジルコン及び酸化物の粒子と混合した安定化ジルコニアよりなる耐火性酸化物被覆形成用熟スプレー粉末供給組成物に関する。本発明はまた、被覆を生成する方法及びそのように生成された

被覆製品に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明は、連続式アニール炉で鋼、ステンレス鋼及び珪素鋼薄板をアニールするための炉内ロール用に、摩耗、ピックアップないし熱衝撃に高い耐性を示す被覆を供するという課題に関する。炉内ロールは薄鋼板を炉に搬送する。炉の温度は、鋼の種類、炉を通るときの薄鋼板の走行速度及び炉内滞留時間に依り約1500°F～2000°F(816℃～1093℃)以上で変動しうる。アニール操作で遭遇する主な問題は、薄鋼板から炉床への移行またはピックアップである。もしかかるピックアップが生じるなら、それは炉内ロール上に蓄積し而して加工中の薄鋼板を損傷する。この問題を排除するには、取替えコストと無駄な製造を伴う、ロールの頻繁な取替えが要求される。この問題は近年、生産性を高めるために高速高温が用いられる故に一層深刻化している。

【0003】炉床への材料の移行を抑制し且つ耐摩耗性を高めるために、高温で実質上化学的に不活性である被覆組成物を炉内ロールに被覆することは望ましい。被覆と支持体との間に熱膨張における過度の不釣り合いがあるとき、金属もしくはセラミック-金属アロイのアンダーコートを用いて破砕を防止する。破砕はまた、アンダーコートの組成が100%Aロイから100%セラミックに漸次変動する、グレード化された或は多層のアンダーコートを用いて防止することもできる。日本特許563-26183は、イットリアによる部分安定化ジルコニアを被覆した炉内ロールを開示している。この被覆は良好なピックアップ抵抗と熱衝撃抵抗を有するが、しかし高い密度及び良好な摩耗抵抗を以て製造することは困難である。日本特許563-50428は、炉内ロール用被覆としてシリカ含有ジルコニアを開示している。しかしながら、この被覆は過度のピックアップ及び超微破砕を示す。1990年10月11日付け米国特許出願596,896は、珪酸ジルコニウム(ジルコン)粒子と安定化ないし部分安定化ジルコニア粒子を含む炉内ロール用被覆として用いられる供給粉末組成物を開示している。供給粉末の熱付着の間、ジルコンは、ジルコン及び(または)その分解物SiO₂及びZrO₂として付着される。

【0004】本発明の一つの目的は、高い熱衝撃抵抗、優れた摩耗抵抗及び優れたピックアップ抵抗を有する、炉内ロール上に用いられる耐火性酸化物被覆を供することである。本発明の別の目的は、熱循環環境への暴露時良好な結晶特性を示す、炉内ロール上に用いられる耐火性酸化物被覆を供することである。本発明の他の目的は、鋼アニール用炉内ロールでの使用に申し分なく適した耐火性酸化物被覆の製造方法を供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジルコン(Z

rSiO₄)の粒子と、カルシア(CaO)、イットリア(Y₂O₃)、マグネシア(MgO)、セリア(CeO₂)、ハフニア(HfO₂)及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる安定化用酸化物少なくとも1種並びに、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種で少なくとも部分安定化されたジルコニアの粒子とを含む熱スプレー粉末組成物に関する。好ましくは、ジルコンと組合せられる酸化物はイットリアであり、またジルコニア中の安定化用酸化物はイットリアもしくはカルシアである。用語稀土類酸化物は、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、タリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)及びルテチウム(Lu)よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種を意味する。

【0006】本発明はまた、支持体に、ピックアップ、摩耗ないし熱衝撃抵抗、耐火性被覆を形成する方法にして、下記工程：

(a)ジルコン粒子と、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる酸化物少なくとも1種との組合せ物に、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア、ハフニア及び稀土類元素酸化物よりなる群から選ばれる安定化用酸化物少なくとも1種で少なくとも部分安定化されたジルコニア粒子と混合して実質上均質混合物にすることにより粉末供給物を形成し、そして

(b)工程(a)の粉末供給物を支持体に熱で付着させて、実質上立方ないし正方晶系のZrO₂、更にその安定化用酸化物、ジルコン及び、ジルコンと選ばれた酸化物との組合せ物により構成される被覆を形成する諸工程を含む方法に関する。「ジルコン」は、本明細書で用いるとき、ZrSiO₄及び(または)その分解生成物SiO₂及びZrO₂を意味する。「実質上立方ないし正方晶系」は、かかる相がZrO₂中50%より多く存在することを意味する。

【0007】ジルコンを熱スプレーするとき、一部分は溶融状態になる。分解の間生じる迅速冷却時、ZrSiO₄が形成しうる前にZrO₂及びSiO₂が沈殿しうる。かくして、ZrSiO₄粉末から誘導される被覆構造中のスプラットは、ZrSiO₄並びにZrO₂及びSiO₂の顆粒から構成されうる。被覆のジルコニア成分は、実質的量の安定化された立方及び(または)正方晶系相を含有する。安定化された立方及び(または)正方晶系相は、500℃に加熱後も立方及び(または)正方晶系相のままである相を意味する。単斜晶系に転移しうる安定化されていない相の存在は被覆の安定性に有害で

ある。それ故、ジルコニア成分は適量のイットリア、カルシアまたは他の安定化用酸化物よりなるものでなければならない。

【0008】粉末供給のジルコニア成分を安定化するのにカルシアを用い、また被覆が鉄、もしくは鉄酸化物を含有する環境にさらされるとき、カルシアは長期にわたって鉄及び（または）鉄酸化物と反応すると信じられる。これはジルコニアを不安定にし、ジルコニアの立方ないし正方晶系相から単斜晶系への転移を促進する。かくして、高温での長期暴露後、例えば950℃で500時間後、本発明の被覆は典型的には、ジルコニア成分の安定化にカルシアを用いた場合立方+正方晶系ジルコニアを50%以上含有し、イットリア使用の場合60%以上含有する。しかしながら、カルシアで安定化されたジルコニアを含有する被覆は、イットリアで安定化されたジルコニアを含有するものよりピックアップ抵抗が高い傾向がある。

【0009】本発明の粉末供給組成物は、ジルコニアと、選ばれた酸化物に Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 及び HfO_2 よりなる群から選ばれる酸化物で安定化または部分安定化されたジルコニア粒子を混合してなるものとの組合せ物を含む。粉末供給組成物は30~80重量%好ましくは50~70重量%の安定化ジルコニアを含み、残りが実質上ジルコン及び選ばれた酸化物で占められるべきである。「安定化（された）ジルコニア」は、本明細書で用いるとき、完全に或は部分的に安定化されたジルコニアを意味するが、好ましくは部分的に安定化されたジルコニアである。ジルコニア成分の安定化にイットリアを用いるとき、それはジルコニア成分の1~20重量%好ましくは5~15重量%範囲で存在すべきである。ジルコニアの安定化にカルシアを用いるとき、それはジルコニア成分の2~10重量%好ましくは3~7重量%範囲で存在すべきである。選ばれた酸化物はジルコン-酸化物複合物の1~20重量%量で存在すべきであり、好ましくは5~15重量%、最も好ましくは約10重量%量である。

【0010】

【好ましい具体例の説明】本発明は、ジルコンと選ばれた酸化物との混合物からなる粉末供給出発組成物を更に、イットリア、セリア、ハフニア、カルシア、又はマグネシアの如き安定化用酸化物で安定化されたジルコニアと混合し、熱スプレーしたとき、熱衝撃、摩耗及び、連続アニールラインにおける薄鋼板からの鉄又は鉄酸化物のピックアップに対する耐性を有することを特徴とする被覆を形成するという発見に基づく。デトネーションガン付着手段、高速酸素-燃料(oxygen-fuel)手段、及びプラズマスプレー付着手段を含む任意の慣用熱スプレー技術を被覆形成に用いることができる。熱スプレー被覆の化学組成は、カルシア、イットリア、マグネシア、セリア及びハフニアよりなる群から選ばれる酸

化物で安定化された約30から90重量%のジルコニアと残りがジルコン並びに（又は）その分解生成物であるシリカ及びジルコニア並びに選ばれた酸化物とからなるべきである。被覆の好ましい成分割合は、50~70重量%の安定化又は部分安定化されたジルコニアと残りはジルコン並びに（または）その分解生成物シリカ及びジルコニア並びにイットリアの如き選ばれた酸化物である。ジルコニア用安定剤はジルコニア成分の2~20重量%範囲で、ジルコン用の選ばれた酸化物はジルコン成分の約1~20重量%範囲であるべきである。ジルコンを、幾つかの方法により、ジルコニア成分との混合前選ばれた酸化物と結合することができる。好ましくは、イットリアの如き選ばれた酸化物粒子をジルコン粒子との混合時それらがジルコンの外面に接着するようにジルコン粒子または選ばれた酸化物を処理してそれら表面に粘着被覆をもたらす。最も好ましくは、ジルコン粒子を粘着層と共に処理する。イットリアの如き酸化物粒子はジルコン粒子よりも小さいので、それらはジルコンの表面周囲に接着されてジルコン粒子上に被覆様酸化物層を形成する。選ばれた酸化物をジルコンと結合させる他の方法には、(a) 選ばれた酸化物とジルコンと一緒に溶解し、溶解物を注型し、注型物を圧潰し粉末にすること、及び(b) 選ばれた酸化物とジルコンの極微細粉末と一緒にブレンドし、ブレンドを焼結し、焼結物を圧潰し粉末にすることが含まれる。これらの方法はどちらも選ばれた酸化物がジルコン粉末粒子中に実質上均質分布する粉末を生成する。次いで、安定化されたジルコニアを酸化物被覆されたジルコン粒子と混合し、金属支持体の如き支持体表面上に熱スプレーしうる。上述したように、供給粉末の付着の間、ジルコニア及びシリカは、ジルコンが有意な程度まで形成する前に沈殿することがある。それ故被覆は安定化されたジルコニアのスプラット並びにジルコニア及びシリカ及び（または）ジルコンを含有しうるジルコンより誘導されたスプラットを含有する。ジルコン粒子に付着する選ばれた酸化物はジルコンスプラット中に存在し、それらはスプラット中に存在するジルコニアの安定剤として作用すると信じられる。このようにして生成した被覆は良好な熱衝撃抵抗、優秀な摩耗抵抗、及び高められたピックアップ抵抗を有する。

【0011】本発明の被覆は、デトネーションガン付着またはプラズマスプレー付着により付着されることが好ましい。典型的デトネーションガンは、本質的に、内径が約1インチ(25mm)である数フィート(1m)の長さの水冷バレルからなる。操作時には、特定の比率(通常約1:1)を有する酸素とアセチレンの如き燃料ガスとの混合物が粉末形状の被覆材料の装填と共にバレル内に供給される。次にガスは点火され、粉末がその融点近くまたはそれ以上に加熱される間、デトネーション波が粉末を約2400ft./sec. (730m/sec.)まで加速する。粉末がバレルから出た後、窒素

のバルスがバレルをバージし、システムを次のデトネーションに備えさせる。このサイクルが1秒間に何度も繰り返される。

【0012】デトネーションガンは各デトネーションにより支持体上に被覆の円を付着する。被覆の円は直径約1インチ(25mm)で厚さは数万分の1インチ(数ミクロン)である。各被覆の円は個々の粉末粒子に対応する多くの重複した極微厚レンズ状粒子またはスプラットからなる。重複したスプラットは重なり合い、その界面で自動的に合金になることなく、互いに、また支持体と結合する。被覆付着に於ける円の配置は、被覆が均一厚さで滑らかになるよう且つ支持体の加熱を最小限にするよう綿密に制御される。プラズマアークスプレー工程に於て、電気アークが非消費性電極及びそれから離れた第二非消費性電極の間に確立される。ガスが非消費性電極と接触して送られそれがアークを含有する。アーク含有ガスはノズルにより圧縮され高熱含有流出ガスとなる。被覆を生成するのに用いられる粉末は流出ノズルに注入され、被覆面に付着される。米国特許2,858,411に記載されたこの工程は、濃密で支持体に粘着する付着被覆をもたらす。塗布された被覆はまた、重なり合い、互いに且つ支持体と結合する不規則形状の極微スプラットまたはリープを含有する。

【0013】プラズマアークスプレー用の被覆組成は、一般に、その対応する出発材料組成と実質上同じである。デトネーションガンを被覆塗布に用いる場合、粉末供給の幾つかの成分の蒸発が付着被覆中の成分比の有意な差になることがある。それ故、如何様な熱スプレー工程を用いても、付着の間化学的变化が起こることがある。該変化を粉末組成または付着パラメーターを調整することにより補うことができる。 $Zr-Si-O$ の錯体状態図の故に、凝固するジルコン粉末粒子が結晶相の $ZrSiO_4$ 、及び(または) $ZrO_2 + SiO_2$ を分離結晶相の熔融 $ZrSiO_4$ の分離生成物として個々のスプラットに含有することがある。つまりその前は粉末形状の $ZrSiO_4$ であった ZrO_2 と SiO_2 は、各スプラット内で密接に会合している。「会合した」は、スプラット内の非常に細かく、混合された SiO_2 、 ZrO_2 及び(または) $ZrSiO_4$ 微結晶の結晶構造を意味する。ジルコンスプラット内に堆積するものにはまた、 Y_2O_3 の如き選ばれた酸化物の分散粒子があるが、幾つかまたは殆どの選ばれた酸化物はジルコンスプ

ラット内のジルコニア成分に溶解しうる。

【0014】本発明の被覆はデトネーションまたはプラズマスプレー付着で塗布されることが好ましいが、例えば、(高速酸素-燃料または極超音速ジェットスプレーを含む)高速燃焼スプレー、溶射及び(低圧または真空スプレー法を含む)所謂高速プラズマスプレー法の如き他の熱技術を用いることもできる。当業者により容易に用いられる他の技術も本発明の被覆付着用に使用することができる。熱スプレー被覆を直接金属表面に用いることができる。しかしながら、好ましくは、支持体と相容し得且つ耐酸化性のアンダーコートが用いられる。アルミナを含有するコバルト基剤金属マトリックスを有するセラミック-金属合金混合物の如き金属またはセラミック合金のアンダーコートが好ましい。例えば、 $Co-Cr-Al-Ta-Y$ 及び Al_2O_3 からなるコバルト基剤金属マトリックスのセラミック合金を用いることができる。最適のアンダーコートは米国特許4,124,737に記述された分散アルミナを有するコバルト基剤合金である。本発明の使用に適した支持体としては、特殊鋼を有する鉄、ニッケルないしコバルトを基剤とする合金が好まれる。

【0015】

【実施例】

例 1

薄鋼板からの鉄または酸化鉄ピックアップのシミュレーション条件に、図に示した被覆サンプルロール4を炉6内の第二ロール8より離隔して設置した。次に Fe_3O_4 または Fe 粉末を含有する閉ループ薄鋼板10を、 Fe_3O_4 または Fe 粉末が被覆サンプルロール4の表面に接触するよう、連続操作でロール4-8に供給した。炉内ロール及び薄鋼板10の間に良好な接触が維持されるよう、力または張力 2 kg/mm^2 の荷重12を被覆ロール4に接続しロールに圧力をかけた。炉内ロール4を98%窒素及び2%水素の雰囲気中で毎分回転数40で回転させた。炉を950℃になるまで毎分10℃の割合で加熱し、その後950℃を30分間保った。その後、炉を毎分10℃の割合で冷却した。様々な被覆サンプルロールを試験に用いた。ピックアップデータを表1に示す。

【0016】

【表1】

表 1

サンプル	ロールの被覆	Fe ピックアップ	Fe ₃ O ₄ ピックアップ
1	50 (ZrSiO ₄ + 10% Y ₂ O ₃) + 50 (ZrO ₂ ・14% Y ₂ O ₃)	0%	0%
2**	50 (ZrSiO ₄ + 10% Y ₂ O ₃) + 50 (ZrO ₂ ・14% Y ₂ O ₃)	0%	0%
3**	ZrSiO ₄ (比較例)	0%	0.07%
4**	Al ₂ O ₃ + CoAl (比較例)	0%	0.13%
5**	50 (ZrSiO ₄ + 10% Y ₂ O ₃) + 50 (ZrO ₂ ・5% CaO)	0%	0%

* 全てのサンプル支持体はオーステナイトステンレス鋼であった。サンプル1及び2には、約50容量%のアルミナを有する約0.1mmの厚さのコバルトを基とする合金からなるアンダーコートを用いた。外被覆は約0.06mmの厚さであった。

* 試験は被覆ロールが、Fe₃O₄に接触している間、98%N₂-2%H₂中に950℃で30分間暴露後に実施した。本発明のサンプル1及び2は、2ロールシミュレーター試験の後、鉄または鉄酸化物のピックアップを示さなかった

【0017】例 2

表2に示す被覆組成を有する被覆サンプルを6Kgの力を用いてFe₃O₄に接触させた。被覆サンプルをFe₃O₄に接触させている間、98%N₂-2%H₂中で600℃に加熱し、次に常温にまで冷却した。この熱サイクル試験を20回繰り返して行い、各サイクル後に被覆ロールの表面を調べた。サンプルの幾つかを、Fe₃

O₄に接触させている間、98%N₂-2%H₂中で950℃にまで加熱し、熱サイクル試験を行う前一定時間(表2参照)この温度に保った。これらの試験結果を表2に示す。観察されたデータは、本発明の被覆サンプル(サンプル4及び5)が、サンプル5のロールを950℃で240時間加熱した後でさえ何ら破碎していないことを明らかに示している。本発明の被覆サンプル5は、エックス線分析により、950℃で240時間暴露した後でさえZrO₂が実質上正方ないし立方晶系相で存在することが見いだされた。これとは反対に、先行技術であるサンプル3被覆は950℃に加熱後僅か7%のZrO₂のみが正方ないし立方晶系相で存在するに過ぎず、このことは被覆が不安定であることを示している。

【0018】

【表2】

表 2

サンプル	ロールの被覆	熱サイクル後の被覆状態	正方ないし立方晶系相のZrO ₂
1 被覆のみ	50 (ZrSiO ₄) + 50 (ZrO ₂ ・5% CaO)	20サイクルの後 破碎なし	92%
2 950℃で 50時間熱処理	50 (ZrSiO ₄) + 50 (ZrO ₂ ・5% CaO)	20サイクルの後 破碎なし	54%
3 950℃で 240時間熱処理	50 (ZrSiO ₄) + 50 (ZrO ₂ ・5% CaO)	1サイクルの後 チップ	7%
4 被覆のみ	50 (ZrSiO ₄ + 10% Y ₂ O ₃) + 50 (ZrO ₂ ・14% Y ₂ O ₃)	20サイクルの後 破碎なし	90%
5 950℃で 240時間熱処理	50 (ZrSiO ₄ + 10% Y ₂ O ₃) + 50 (ZrO ₂ ・14% Y ₂ O ₃)	20サイクルの後 破碎なし	88%

※ 全てのサンプル支持体はオーステナイトステンレス鋼であった。全てのサンプルには、約50容量%のアルミナを有する約0.1mmの厚さのコバルト基剤合金からなるアンダーコートを用いた。外被覆は約0.06mmの厚さであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 動的条件下で鉄または鉄酸化物のピックアップに対する炉床上の付着被覆の性質を試験するのに使用される装置の略図である。

フロントページの続き

(72)発明者 新田 英郎
埼玉県東松山市松風台4-48
(72)発明者 加藤 彰一
埼玉県桶川市寿2-17-4
(72)発明者 天野 正彦
千葉県富津市新富20-1新日本製鐵株式会社
社プロセス技術研究所内

(72)発明者 栗栖 泰
千葉県富津市新富20-1新日本製鐵株式会社
社プロセス技術研究所内
(72)発明者 大野 圭一郎
千葉県君津市君津1番地新日本製鐵株式会社
社君津製鐵所内